

Adam Stanisław Koss.

Warunki rozwoju przemysłu chemiczno-farmaceutycznego w Polsce.

W artykule na temat, zbliżony do niniejszego¹⁾, poruszono kilka kwestij, które tu podajemy w streszczeniu, gdzie zaopatrzonem w konieczne wyjaśnienia.

1. Wykazano tam wspólność, istniejącą między przemysłem chemicznym a farmaceutycznym do półproduktów włącznie, zaznaczając, że dopiero od tej chwili drogi obydwóch tych dziedzin stają się samodzielne.

2. Poruszono sprawę kryzysu aptek i aptekarstwa węgla, rozumiejąc pod tym stanem czynnik natury nie materiałnej, lecz raczej kompetencyjnej, a więc — zachwianie się dotychczasowej roli aptek w Państwie i wysuwanie przed aptekarstwem nowych zadań. Ze takim zmianom towarzyszą kryzysy materiałne, rozumie się samo przez się.

3. Wskazano przypuszczalnie nowe dziedziny pracy farmaceuty: farmaceuta-higienista, bakteriolog, chemik sądowy, technik sanitarny, wytwórcza leków (technolog). Punkt ten wymaga kilku słów wyjaśnienia, gdyż każdy może zauważyc, iż prawie wszystkie te czynności farmaceuta wykonywał stale od najdawniejszych czasów do ostatniej chwili i zapewne będzie je wykonywał nadal, a więc pozornie niema tu żadnej zmiany jego stanowiska, jak pod względem fachowym, tak społecznym. Jednak jest to tylko pozór, gdyż w miarę postępów kultury i nauki komplikują się warunki istnienia społeczeństwa: powstają nowe zagadnienia, liczba ich rośnie i wreszcie — już nie

¹⁾ „Widoki rozwoju przemysłu chemiczno-farmaceutycznego w Polsce”. Roczniki Farmacji. T. IV, zesz. 1 (1926), str. 1 — 24.



wystarcza przygodne załatwianie tych spraw od wypadku do wypadku, lecz konieczne jest stałe i uważne ich traktowanie, co prowadzi w końcu do systemu, ujmowanego w odrębną organizację. Tak jest dziś z higieną, bakteriologią, analizą środków spożywczych, twórczością leków: skala tych dziedzin wymaga dziś specjalnego poświęcenia się im, odrzucając możliwość dorywczego, ubocznego traktowania.

4. Rozpatrzone zostały możliwości powstania krajowego przemysłu farmaceutycznego z oparciem przedewszystkiem o własne surowce. Surowce te posiadamy, lecz eksploatacja i przetwórka ich nie stoi u nas na odpowiednim poziomie, co pociąga za sobą tak nienormalny stan, jak masowy wóz leków, które powinny być przedmiotem wewnętrznej twórczości. Kilka (5) tablic statystycznych stwierdza słuszność tego dowodzenia.

5. Rzucono myśl utworzenia samodzielnej organizacji aptekarskiej, obejmującej całokształt spraw, związanych z kwestią uruchomienia przemysłu farmaceutycznego i pozostającej w porozumieniu z taką grupą przemysłu chemicznego, która spełniałaby rolę dostawcy krajowych półproduktów do wyrobu środków lekarskich. Stosownie do wniosku w skład tej organizacji wchodziłyby następujące instytucje: a) Rada aptekarska, b) Bank aptekarski (spółdzielczy), c) Propaganda (reklama), d) Instytut doradczy, doświadczalny.

Przez artykuł przebiało, jako naczelny nakaz, hasło, że sam zawód aptekarski powinien ująć w swoje ręce sprawę przemysłu farmaceutycznego w Polsce, nie dając się w tem ani zastąpić ani uprzedzić przez kogo innego.

6. Stwierdzono istnienie w Polsce znacznej liczby fabryk chemicznych, które po wzajemnym skoordynowaniu się mogłyby bezzawodnie podjąć rolę dostawcy półproduktów chemiczno-farmaceutycznych do fabryk leków.

W niniejszym artykule zamierzamy odpowiedzieć szczegółowo na dwa następujące pytania:

I. Co ma służyć za faktyczny warsztat do uruchomienia przemysłu farmaceutycznego w Polsce: apteki, czy wytwórnie masowe (fabryki)?

II. Skąd czerpać wzory przy rozbudowie przemysłu i jak przygotować pionierów do realizacji tego dzieła?

I.

Zwolennicy uruchomienia w Polsce przemysłu chemiczno-farmaceutycznego przy pomocy aptek widzą w takim traktowaniu tej sprawy minimum ryzyka, łatwość realizacji, możliwość rozpoczęcia wytwarzości na małą skalę i stopniowego jej powiększania w miarę pomyślnego zbytu wyrobów. Jednostki, upatrujące w aptekach pierwsze zarodnie przemysłu farmaceutycznego, traktują to nowe zadanie aptekarza-farmaceuty, jako jego zajęcie narazie uboczne, równorzędne z szeregiem innych obowiązków, spełnianych do tej pory, słowem — nie wiele ma się zmienić pod tym względem, gdyż podstawową czynnością farmaceuty winna pozostać nadal praca w aptece.

Nie da się zaprzeczyć, że w podobnym ujęciu tej sprawy tkwi pewna doza słuszności: pomimo zmian socjalnych i gospodarczych, instytucja apteki pozostała niewzruszonym i ważnym czynnikiem sanitarno-społecznym, jedyną wytwórnią leków, sporządzanych za indywidualnymi receptami lekarskimi, i należy wątpić, czy ta jej podstawowa właściwość da się kiedykolwiek zlikwidować lub zniwelować.

Prawda i to, że początkiem prawie wszystkich dzisiejszych fabryk chemiczno-farmaceutycznych były apteki. Wystarcza przytoczyć takie firmy niemieckie, jak Merck, Kahlbaum, Riedel, Pettenkoffer i t. p., a z polskich: dawn. Mgr. Klawe, Ludwik Spiess i Syn, Motor, Karpiński.

To wszystko prawda, lecz nie należy zamykać oczu i na te poważne zmiany, jakie zaszły we wszystkich dziedzinach życia w ciągu wieku XIX, który nazywamy wiekiem rodzącym się kapitalizmu. Wiek ten zaznaczył się na całym cywilizowanym kontynencie głęboką zmianą stosunków polityczno-gospodarczych, zanikiem ręcodzielnicwa i powstaniem masowej, fabrycznej wytwarzości. W tym wieku warsztaty ręcodzielnicze zostały zepchnięte przez kapitał na stanowisko zupełnie podległe, o ile nie zniszczały kompletnie. Jest to wiek złotego żniwa dla poczynań kapitalistycznych.

Na wiek ten przypada również stopniowa zmiana charakteru apteki, znaczne zwężenie jej działania w stosunku do wieków najdawniejszych i średnich, systematyczne przejęcie masowej wytwarzości leków przez fabryki. Okres przejściowy,

który w państwach zachodnio-europejskich już minął, w Polsce, z przyczyn od nas niezależnych, dopiero się rozpoczyna, lecz logika ewolucji jest nieubłagana i musi doprowadzić do skutków takich samych, jak na zachódzie.

A więc na przypuszczalny rozwój przemysłu chemiczno-farmaceutycznego można i należy patrzeć pod kątem produkcji wyłącznie kapitalistycznej. Opieranie w dzisiejszych czasach tak dużej i ważnej dziedziny na produkcji aptek, musiałoby się załamać z wielu przyczyn, że wymienimy w streszczeniu tylko dwie zasadnicze.

1. Trudności ogólne. Jeśli mamy dążyć do opanowania z czasem całego rynku wewnętrznego swą wytwórczością farmaceutyczną, to spotkamy nieprzewidziane wprost trudności przy próbach racjonalnego rozdziału produkcji między setki tak drobnych wytwórców, jak apteki.

Jest również niepodobieństwem usprawnienie tak rozpylonnej maszyny, uniknięcie niedoborów w jednym dziale i nadprodukcji w drugim; trzeba też pamiętać, że mały warsztat nie posiada elastyczności, właściwej wytwórniom wielkim, a konieczność zmiany produkcji byłaby dla niego klęską nie do zniesienia.

Musiałaby powstać jakaś specjalna instytucja rozdzielcza, któraby normowała każdy artykuł i ogólnej produkcji nadawała jakąś harmonijną całość. W teorji jest to możliwe, praktycznie — pomijając nadmierne koszty organizacyjne — zupełnie wykluczone. Objaśnijmy to przykładami. Jak pokryć przy pomocy wytwórczości aptek nasze wewnętrzne zapotrzebowanie eteru, chloroformu, chloralu, kwasu izowalerjanowego, bromuralu, weronalu, urotropiny, fenolu, β -naftolu, gwajakolu, rezorcyny, hypnalu, kseroformu, antyfebryny, fenacetyny, kwasu benzoesowego, benzoonaftolu, kwasu salicylowego, aspiryny, salolu, dermatolu, ortoformu, antypiryny i t. d., i t. d.? Na ile rękodzielniczych warsztatów rozbić produkcję każdego z tych artykułów?

2. Trudności techniczne. Gdyby nawet udało się pokonać trudności ogólne podobnej koncepcji, to wystąpią wtedy trudności nowe. Produkcja na małą skalę nie może być racjonalną, jest ona raczej zaprzeczeniem wszelkiej racjonalności z punktu widzenia dzisiejszego kapitału, dążącego do scalania; w pro-

dukacji drobnej stosunek poszczególnych pozycji kalkulacji pozostaje zupełnie nieuchwytny, a bez tego niepodobna przecież w dzisiejszych czasach wytwarzać. Nie lepiej rzecz ma się i z samą techniką otrzymywania środków leczniczych: każdy mały, zupełnie prymitywny, rękodzielnicy zakład będzie pracował według szablonów, zmodyfikowanych indywidualnie; powstaną zbyt liczne odmiany jednego i tego samego leku, odmiany o różnych własnościach, a więc różnym działaniu; nakoniec taki warsztat nie może pozwolić sobie na żadne próby wstępne ani prace badawcze; co najwyżej jest w stanie preparować według utartej recepty, otrzymanej ze strony, jakieś łatwiejsze artykuły, nie grające wybitnej roli w ogólnym bilansie tej dziedziny przemysłu; warsztat mały jest pozbawiony możliwości doskonalenia produkcji, a więc wyklucza wszelki postęp. Czy takie powinny być w istocie pierwsze kroki, prowadzące dziś do rozwoju omawianego przemysłu?

Nie da się zaprzeczyć, że wpływ farmaceuty-aptekarza na odbudowę krajowego przemysłu farmaceutycznego, czy to pośredni, czy bezpośredni — przez osobisty udział — może być bardzo wybitny, zwłaszcza jeśli, przy sprzyjających okolicznościach, jednostka taka wystąpi z konkretną inicjatywą, którą poprze praktyczną umiejętnością wzięcia się do rzeczy. I tu właśnie spoczywa cały punkt ciężkości sprawy, aby odbywane studia możliwie rozwijały zmysł inicjatywy w przyszłym pionierze przemysłu farmaceutycznego, aby pozwoliły mu zorientować się w tak trudnych zagadnieniach, jak racjonalne uszlachetnienie krajowych surowców na środki lecznicze, jak pojemność rynku, możliwości wywozowe i t. p.

Jako dowód, pozornie przeczący tezie autora, można uważać właśnie historię rozwoju owych fabryk farmaceutycznych (zagranicznych i krajowych), które wywodzą swój początek od aptek. Otóż można twierdzić, że tylko tej właśnie stopniowości rozwoju zadowiącą one swój dzisiejszy kwitnący stan. Lecz pogląd taki nosiłby tylko pozory słuszności, gdyż odrzuca ducha czasu: wszystkie wspomniane wyżej wytwarzanie zaczęły swoją egzystencję od aptek, istotnie, lecz w miarę rozwoju kapitalizmu i zmiany stosunków ekonomicznych musiały się im podporządkować, nie mogły trwać nieruchomo na raz zdobytych placówkach; słowem musiały swoją produkcję dostosowywać stopniowo

do produkcji fabrycznej. To też nie podobna wyobrazić sobie dziś takiej samej drogi rozwojowej, jaką przebywały instytucje, powstałe 100 lub 80 lat temu, bo początkiem jest dla nas dziś to, do czego doszli nasi poprzednicy; zaczynanie dziś od etapów z przed lat stu byłoby lekceważeniem, wprost ignorowaniem, całego postępu. A jakkolwiek skala rozwoju winna być uwzględniana nawet w obecnych warunkach, to jednak za początkowe stadżum każdej nowej placówki w tej dziedzinie należy brać objekt w każdym razie nie rękodzielnicy.

Zresztą autor nie ma zamiaru zniechęcać kogoś do czynu, lecz wskazuje, że rozproszkowanie produkcji nie jest w dzisiejszych warunkach racjonalne i nie prowadzi do celu, oraz — że na rękodzielnictwie nie można opierać projektów rozbudowy przemysłu.

Z dotychczasowego sposobu ujmowania tematu łatwo dozreć, iż autor opowiada się za produkcją masową i — fabryką, gdyż masowa produkcja pozwala na doskonalsze wyzyskanie aparatów i urządzeń, wprowadza automatyzację pracy, harmonię i planowość, podnosi spółczynnik wydajności pracy, umożliwia standaryzację produktów i, praktycznie mówiąc, pozwala wytwarzać taniej, niż mogą to czynić wytórnie małe, w danym razie — apteki. Jest to zjawisko ogólne, że kapitał drobny nie wytrzymuje konkurencji z великим i zawsze będzie bezceremonialnie zdławiony, a następnie pochłonięty, przez ten ostatni.

II.

Stosunki, panujące w przemyśle krajowym, nie należą ani do zdrowych, ani do zachęcających; są one wywołane wadliwą organizacją: a) kapitału, b) pracy, c) techniki wytwarzczości, d) pośrednictwa.

Kapitał nasz mało interesuje się rozwojem przemysłu, jako zjawiskiem twórczem, a losy przemysłu często spoczywają w rękach przygodnych i niefachowych; taka organizacja przypomina raczej ciężką maszynę biurokratyczną, niż twórczą „pasję”.

Praca jest mało wydajna: do dziś opiera się ona często nawet w naszych „pierwszorzędnych” wytórniach na metodach tylko zbiorowego rękodzielnictwa bez śladów *Taylorizmu*,

i stąd pochodzi jej względna drożyzna; powiadamy względna, gdyż faktycznie często nie gwarantująca minimum egzystencji. Ten stan nietylko trwa z uporem, lecz bodaj pogarsza się nawet.

Technika wytwarzająca nie dąży do racjonalnej produkcji, której winien towarzyszyć stały ubytek odpadków, stanowiących pokaźną pozycję w bilansie każdego przedsiębiorstwa przemysłowego.

Wreszcie pośrednictwo nie opiera się na zasadach dobrze zrozumianego interesu, który musi dążyć do zadowolenia „wytwórcy, pośrednika i nabywcy”; raczej hołduje ono zasadzie „taniego kupna i drogiej sprzedaży”.

Naturalnie o poruszonych tu czterech punktach można mówić bardzo wiele bez obawy wyczerpania tematu, lecz przedewszystkiem należy pilnie czuwać, by przemysł farmaceutyczny, który niewątpliwie rozwinię się u nas, gdyż ma po temu wszelkie dane (surowce, zdolny personel robotniczy i kierowniczy), stanął na właściwym gruncie i uniknął tych słabości, które tak silnie zagnieździły się w naszych stosunkach przemysłowych innej branży. To zadanie będzie rozwiązane, jeśli sięgniemy od razu po dobre wzory, zaczerpniemy je z miejsc, gdzie przemysł naprawdę kwitnie, jest pełen inicjatywy, rztuksości i — wspaniałomyślnych gestów na miarę nie europejską. Mowa jest o Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej, kraju wielkich rozmachów i urzeczywistnionych już „niemożliwości”. Tylko tam możemy wykształcić sobie ludzi, rozumiejących istotną rolę przemysłu i umiejących wydobyć zeń tkwiące w nim dobrodziejstwa, jako to: rozmach, równowagę stosunków społecznych i potęgę Państwa.

Przy rozszerzonym obecnie planie studjów i możliwości otrzymania kompletnego wykształcenia farmaceutycznego w Państwie Polskim, wszelki wyjazd na zachód Europy — w celu odbywania tam normalnych studjów akademickich — jest wprost niewskazany. Wyjątki naturalnie są możliwe, lecz nie przeczą regule. Natomiast jednostki, zamierzające poświęcić się przemysłowi farmaceutycznemu, muszą otrzymać wykształcenie praktyczne, oparte na przykładach Świata Nowego, świata, który pracuje innymi wprost kategoriami, niż Europa.

W ten sposób zbliżamy się do skoncentrowania drugiej myśli przewodniej niniejszego artykułu. Wiadomo, że w ostat-

nich latach zawód aptekarski przeznaczał doczyć pokaźne kwo-ty na uzupełniające studja farmaceutyczne wybranych jedno-steek; chodziło przeważnie o zdobycie doktoratów zagranicz-nych. Obecnie potrzeba ta już nie istnieje, lecz sądzimy, że źródło, które dostarczało stypendjów na dokształcanie, nie po-winno wyschnąć, lecz służyć nadal podobnemu celowi. Polscy doktorzy farmacji, zamierzający pójść na drogę przemysłu far-maceutycznego, winni mieć umówiony i udostępniony wyjazd do St. Zj. A. Płn. na praktykę fabryczną i zapoznanie się z tam-tejszemi warunkami twórczości przez 1 — 2 lata. Niezbędne środki materjalne na jednostkę będą stanowiły sumę stosunko-wo niską, gdyż chodzi o przejazd i pobyt przez pierwszych kil-ka czy kilkanaście dni do czasu „zainstalowania” się naszego kandydata, który musiałby rozpocząć swą „praktykę” od zwy-kłej pracy robotnika. Jednak inteligencja i wiedza ma swoje prawa; to też i nasz doktor farmacji mógłby posuwać się szyb-ko po drabinie społecznej w danem przedsiębiorstwie i w krót-ce znalazłby się na stanowisku odpowiedzialniejszym, dającem zadowolenie moralne i korzyść materjalną. Jest to zwykła dro-ga do „karjery” w tym kraju; zrobiło ją w podobny sposób wie-lu, a zrobi jeszcze nie jeden. Można by przy staraniach całą tą sprawą odpowiednio pokierować, zapewniwszy naszym kand-ydatom opiekę i roztoczywszy nad nimi pewną kontrolę. Zre-sztą są to już szczegóły o charakterze programowym i wyko-nawczym.

Z konieczności kandydat, upatrzony do podobnych celów, musiałby odpowiadać trzem warunkom, jako to: dobre zdrowie fizyczne, znajomość chociaż w słabym stopniu języka angielskiego, wogóle „przydatność” do pracy w przemyśle. Tę „przy-datność” określają następujące cechy: dar organizacyjny i ad-ministracyjny, wrodzony pociąg do wszelkich urządzeń fabry-cznych (aparaty i mechanizmy), wytrwałość, umiejętność wy-równywania wszelkich kolizyj i wreszcie — owa „pasja twór-cza”, ta wybitna cecha wszystkich Rockefellerów, For-dów i im podobnych. Wszystkie te cechy byłoby nietrudno od-kryć w kandydacie przez ciągłe obcowanie z nim podczas studjów.

Wytyczne niniejszego artykułu sprowadzają się zatem do trzech punktów:

1. Przemysł farmaceutyczny powinien być stworzony w Polsce wyłącznie przy udziale zawodu farmaceutycznego, jako inicjatora.

2. Właściwem miejscem uruchomienia tego przemysłu winny być zakłady o skali społeczesnej, jak co do strony techniki, tak — organizacji pracy. W żadnym razie nie mogą do tego być powołane apteki.

3. Personel kierowniczy powinien być przygotowany w ten sposób, że jednostki zakwalifikowane, z ukończeniem wykształceniem farmaceutycznem, udają się do właściwych zakładów przemysłowych St. Zj. Ameryki Płn., gdzie nabierają brakującej im praktyki, inicjatywy, rzutkości i t. p. cech, których wzory trudno znaleźć w Świecie Starym.

Takie są, zdaniem naszem, warunki odbudowy przemysłu chemiczno-farmaceutycznego w Polsce.

Adam Stanislas Koss.

Les conditions du développement de l'industrie chimico-pharmaceutique en Pologne.

(Résumé).

L'auteur, du présent article, souligne d'abord, sur les points principaux de son article précédent intitulé: „Les vues du développement de l'industrie chimico-pharmaceutique, en Pologne”, qui a été inséré dans le IV-ème volume 1-re fascicule (1926) des „Annales de Pharmacie”. Outre ça plusieurs arguments et certaines thèses du dit article, y sont développés avec plus d'extension et de profondeur. Le sujet principale a deux bases essentielles:

1) Quelles sont les conditions indiscutables pour établir un atelier d'industrie pharmaceutique soit pour pharmacie, soit pour fabrique.

2) Où il convient de s'adresser pour se procurer les modèles nécessaires pour l'établissement de la dite industrie, et la manière dont il faut préparer les pionniers pour la réalisation de ce projet?

Pour ce qui concerne le premier point, l'auteur nous démontre, par maints motifs, que l'unique voie efficace au développement de l'industrie, est la fabrication, en masse, donnant une garantie de plus exacte exploitation des appareils et des ateliers contribuant à l'automatisation du travail, à l'harmonie, ainsi qu'à l'effectuation systématique qui, en augmenterait le coefficient de rendement, au profit de l'unanimité et pour un prix plus modéré que les établissements primitifs comme ceux des pharmacies.

Certaines personnes envisagent que la base première, concernant l'institution progressive de l'industrie pharmaceutique, doit être la pharmacie, et que pour le reste il suffit de s'en rapporter aux nombreuses expériences des anciennes fabriques pharmaceutiques qui, en vérité, ont subi une telle évolution. C'est là, une fausse manière d'envisager les choses, manière qui ne saurait être adoptée à notre siècle dont ils ignorent l'esprit et n'en admettent point le progrès.

Dans la seconde partie de son article l'auteur nous démontre la mauvaise organisation du capital, de la technique de production et de l'entremise. En conséquence, il conseille de prendre de grands moyens d'attention et de vigilance pour que l'industrie pharmaceutique en Pologne dont le succès et le développement lui sont assurés d'avance, vu les matières premières qu'elle possède. À cela, il faut ajouter, un personnel habile et laborieux pouvant prendre la direction des affaires et arriver à un résultat satisfaisant, en évitant les défauts qui se sont si fortement enracinés dans d'autres branches de l'industrie. Afin d'arriver à un résultat propice l'auteur, du présent article, conseille de se procurer de bons modèles dans un pays où le commerce et l'industrie fleurissent et où l'initiative abonde en grandes entreprises, comme on n'en rencontre nulle part en Europe. Ce pays est: Les Etats-Unis au Nord de l'Amérique.

L'auteur est d'avis que puisqu'en Pologne on peut finir des études pharmaceutiques avec le doctorat, il ne s'agirait donc que d'envoyer, aux Etats-Unis, des candidats pionniers habiles, capables, qui, leurs études finies ainsi que la pratique nécessaire dans cette branche, acquerraient, au bout d'un ou deux ans, la routine, la pratique, et l'entreprise en perfection.

L'auteur engage l'organisation pharmaceutique à s'occuper de cette affaire, afin de lui donner une direction convenable, en assurant aux candidats sur place, une tutelle stable et assidue et même en les soumettant à un certain contrôle.

Il va sans dire que les dits candidats doivent avoir toutes les conditions voulues, ainsi que nous venons de la mentionner, comme devant être les futurs pionniers de l'industrie pharmaceutique, en Pologne.

Il faut, avant tout que leur santé na laisse rien à désirer et qu'ils soient en état de s'adonner du travail physique, et connaître quoique sommairement la langue anglaise. Outre ça, il est important, que les dits candidats pionniers aient l'initiative d'organisation et d'administration, surtout pour organisation de fabrique (les appareils et les mécanismes). Il est aussi désirable que les candidats soient des hommes solides, compétents, sachant agir et se tirer d'affaire dans les circonstances difficiles et inattendues, avoir le génie créatif qui est la vertue des hommes tels que: Rockefeller, Ford et les autres.

Il s'agirait donc d'établir une industrie pharmaceutique à l'aide des fabriques mais non pas à l'aide des pharmacies, ainsi qu'un personnel spécialement instruit préparé.

Voilà les deux conditions les plus importantes pour la naissance de l'industrie pharmaceutique, en Pologne.

Institut Universitaire de Technologie Chimique
des Matières Medicinales.

Varsovie, mais 1926.



Z Zakładu Chemii Farmaceutycznej i Toksykologicznej
Uniwersytetu Warszawskiego.

Kierownik prof. dr. J. Z a l e s k i.

Stanisław Krauze.

O metodach odpędzania amonjaku przy oznaczeniach azotu metodą Kjeldahla.

W Zakładzie Chemii Farmaceutycznej Uniw. Warsz. od szeregu lat stosowaną jest przy metodzie Kjeldahla, destylacja, wydzielonego zapomocą łygu amonjaku, według sposobu amerykańskiego, Folina, z przepuszczaniem powietrza.

Ponieważ niektórzy współpracownicy obserwowali, jakoby rezultaty otrzymane tą metodą były nieścisłe, przedsiębrałem szereg doświadczeń dla wyjaśnienia przyczyny błędów otrzymywanych oraz sprawdzenia, czy destylacja w warunkach i przy odbieralnikach, podanych przez prof. Z a l e s k i e g o w „Kosmosie”¹⁾ jest wystarczającą do całkowitego wypędzania amonjaku.

Pewną ilość chem. czystego salmjaku rozpuściłem w litrze wody i z takiego roztworu brałem pipetą 10 cm³ do analizy. Do odbieralnika wlewałem 20 cm³ 1/10 n. kwasu siarkowego, ciecz w kolbie alkalizowałem 20 cm³ 33% NaOH i po skończonej destylacji odmiareczkowywałem nadmiar kwasu 1/10 n. łykiem w obecności czerwieni metylowej, jako wskaźnika. Chcąc punkt przejścia otrzymać jeszcze wyraźniejszy stosowano, jako wskaźnik, mieszaninę²⁾:

na 100 cm³ 0,02% czerwieni metylowej
30 cm³ 0,1 % błękitu metylenowego.

Destylacja 2/3 cieczy „metodą starą” dawała rezultaty wyższe o 3% od wyników, otrzymanych na innej drodze. De-

stylując tą metodą czystą wodę odmiareczkowano $0,15 \text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 . Tłumaczy się to przechodzeniem alkalii ze szkła chłodnicy. Rzeczywista ilość amonjaku w 10 cm^3 cieczy analizowanej wynosiła: $0,0017 \times 4,9 = 0,0083 \text{ g}$. Przy użyciu chłodnicy ze szkła jenajskiego lub „Pyrexu” nie zauważono przechodzenia alkalii, ilość amonjaku otrzymana = 100%.

W destylacji metodą Folina³⁾, rozcieńczając wodą 10 cm^3 roztworu salmjaku do objętości 50 cm^3 , po zalkalizowaniu cieczy łygiem, przedewszystkiem przepuszczając prąd powietrza bardzo silny ok. 90 litr./godz. Łączyłem 2 odbieralniki szeregowo, przy czasie trwania analizy 30 minut, przy tak silnym prądzie powietrza jeden odbieralnik nie może całkowicie pochłonąć amonjaku i przerzuca go do następnego (w pierwszym odbieralniku pochłonęło się 98% NH_3 , w drugim — 2%). Bardzo silny prąd powietrza — to pierwsza z przyczyn otrzymywania rezultatów za wysokich. Przy mniejszym prądzie ok. 33 litr./godz. amonjak całkowicie pochłonął się tylko w pierwszym odbieralniku (100% NH_3). Przepuszczając prąd powietrza b. słaby ok. 22 litr./godz., przy destylacji 30 min., ilość pochłoniętego amonjaku była o 6% za niska. Poważnych różnic w rezultatach przy użyciu kolby objętości 300 cm^3 lub 500 cm^3 nie zauważylem. Pewniejszem jest jednakże użycie kolb o pojemości mniejszej: 300 lub 250 — 200 cm^3 . Trudnością do pewnego stopnia jest uregulowanie pompy ssącej. Ilości przechodzących pęcherzyków powietrza przy prądzie żądanym zliczyć nie można, należy się starać, by powietrze nie przechodziło przez płóczkę zbyt gwałtownie, a piana, wytwarzająca się, nie była większa od 2 — 3 cm. Lepiej jest zawsze przepuszczać prąd słabszy, niż za silny, wtedy po godzinnej destylacji jest się pewnym, że cały amonjak został przepędzony (100% NH_3). Takież rezultaty otrzymano przy destylacji amonjaku w temperaturze 65°C , zniżenie temperatury o dalsze 10°C , dało rezultaty za niskie (94% NH_3). Przy destylacji 30 cm^3 salmjaku, t. j. ok. 25 mg. NH_3 , przy prądzie powietrza 47 litr./godz., po 45 min. całkowita ilość amonjaku została przepędzona (100% NH_3).

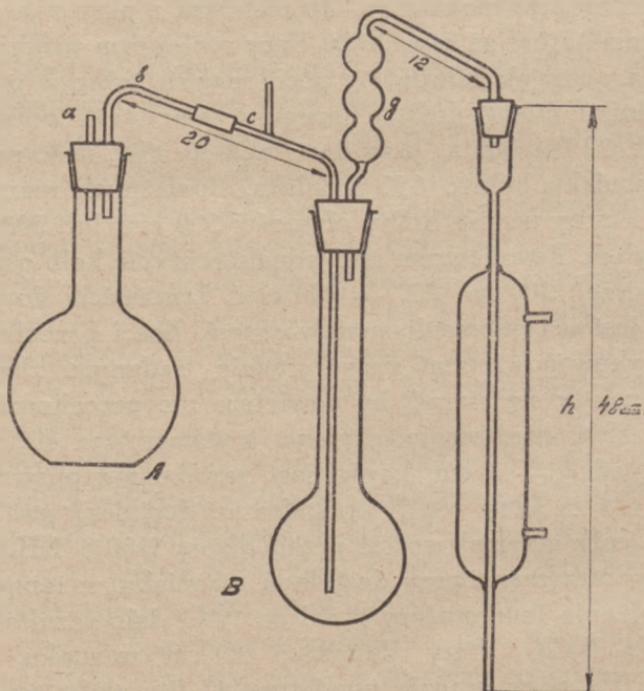
Ażeby zdać sobie sprawę w jakiej ilości amonjak zostaje przepędzany na początku i końcu destylacji, wprowadzono ściskacz pomiędzy odbieralnik i rurkę kolby destylacyjnej, co 15 min. odbieralnik zmieniano i odmiareczkowywano nad-

miar kwasu $\frac{1}{10}$ n. lugiem. Przy prądzie pow. 35 litr./godz., temperaturze łazieni 75° , wyniki były następujące:

Czas destyl.	Ilość cm. 3 $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4	Ilość cm. 3 $\frac{1}{10}$ n. NaOH	Ilość cm. 3 H_2SO_4 zobojęt. przez NH_3	% NH_3
15 min.	20	15,9	4,1	83,67
30 "	"	19,3	0,7	14,28
45 "	"	19,9	0,1	2,04
60 "	"	20	0	

Widzimy, że maximum amonjaku przechodzi w pierwszych minutach destylacji, potem idą tylko ślady.

Dalsze badania przeprowadzane były nad destylacją amo-



njaku, wypędzanego parą wodną. Było to zastosowanie metody „mikro” J. Banga do oznaczeń „makro”⁴⁾

Aparat (rys. 1) wykonany został ze szkła „Pyrex”, kolba destylacyjna objęt. 300 cm^3 i odbieralnik objęt. 100 cm^3 były ze

szkła jenajskiego. Kolba litrowa (A), z której wywiązuje się para wodna, opatrzona jest korkiem gumowym, przez który przechodzi rurka (a) z kawałkiem gumy i ściskaczem. Rurka (b) połączona jest z rurką (c), odprowadzającą parę wodną do kolby destylacyjnej (tej samej, w której spalano), w ten sposób, że połączone gumą szczelnie do siebie przylegają. Rurka (c) ma włutowaną rurkę, przez którą zapomocą lejka wlewamy 33% NaOH.

Przez korek gumowy kolby destylacyjnej (B) przechodzi nasada kulkowa (g), odprowadzająca amonjak do małej chłodniczki (h), dolny koniec której zanurzony jest w odbieralniku z $\frac{1}{10}$ n. H₂SO₄. — W celu uniknięcia podrzucania cieczy, do kolby (A) wrzuca się kilka kapilarek szklanych.

Destylację przeprowadzałem w sposób następujący:

Do kolby destylacyjnej wlałem 10 cm³ roztworu salmjaku, rozcieńczyłem wodą do objętości 50 cm³, połączylem rurki (b) i (c), sprawdziłem szczelność aparatu, koniec chłodnicy lekko powinien być zanurzony w odbieralniku. Skoro para zaczyna się wywiązywać, przez rurkę (a) wlewam ostrożnie 20 cm³ 33% NaOH, zamykam ściskaczem rurki gumowe, po upływie 2 — 4 minut, ciecz w kolbie destylacyjnej zaczyna wrzeć. Ażeby zbytnio nasada - deflegmator nie ogrzewała się, umieszczałem pomiędzy nią a rurką (c) kawałek płytka azbestowej. Skoro pierwsze krople cieczy przejdą do odbieralnika, zmniejsza się cokolwiek płomień palnika i destylację prowadzi 15 minut, ciągle pilnując, aby odbieralnik nie był zbytnio zanurzony w cieczy, pocztem odbieralnik opuszcza się, zamyska wodę w chłodnicy i skraplającą się parą wodną wymywa rurę przez 5 minut. Po skończonej destylacji gasi się palnik, otwiera ściskacz na rurce (a), w celu uniknięcia przerzucenia cieczy z kolby destylacyjnej do kolby (A), i odmiareczkowuje nadmiar kwasu $\frac{1}{10}$ n. ługiem. Nasady - deflegmatory, użyte przy destylaciach, były albo typu kulkowego (deflegmator K j e l d a h l a) albo typu 3-kulkowego. Różnic w rezultatach otrzymywanych nie zauważono.

Destylacja 10 minutowa i 5 min. wymywanie chłodnicy były niedostateczne do całkowitego wypędzenia amonjaku (98% NH₃). 15 min. destylacja zupełnie wystarczyła do przepę-

dzenia amonjaku. Dłuższa destylacja np. 25 min. jest już zbyteca, bo rezultaty są zgodne z destylacją poprzednią (100% NH₃).

Przy użyciu nasady - deflegmatora i chłodnicy ze szkła zwykłego, wskutek przechodzenia alkalji, rezultaty otrzymywane były wyższe od poprzednich o 2% — 4%.

Chcąc przekonać się, czy przy szybkiej destylacji ług przedostanie się do odbieralnika i w jaki sposób się to odbywa, przeprowadzałem destylację dość gwałtownie, po 10 minut. destylacji i 5 min. wymywaniu otrzymano rezultaty o 26% za wysokie. Silnie alkaliczny odczyn na końcach nasady wskazał na przedostanie się ługu. Papierkiem lakiem sprawdziłem odczyn na całej szyjce kolby destylacyjnej, odczynu alkalicznego nie było, wykazywał go jedynie korek gumowy i końce nasady. Mamy więc tu do czynienia nie z pełzaniem, lecz z przerzutami ługu.

Biorąc do kolby destylacyjnej nie 10, lecz 20 cm³ roztworu NH₄Cl i rozcieńczając wodą do objętości 50 cm³, przy destylacji 15 min. i 5 min. wymywaniu chłodnicy, cała ilość amonjaku przechodziła (100% NH₃).

Biorąc do destylacji 50 cm³ NH₄Cl i nie rozcieńczając już zawartości kolby, należało czas destylacji przedłużyć do 25 min. poczem 5 min. wymywano chłodnicę (100% NH₃). Destylacja 15 min. i 5 min. wymywanie przy użyciu 50 cm³ roztworu salmjaku, dawały rezultaty za niskie o 0,5%. Przy destylacji tak stosunkowo dużej ilości amonjaku (41,6 mg.), odbieralnik musi być większym, objętości ok. 200 cm³.

Ciekawem było doświadczenie, stwierdzające, że użycie deflegmatora, posiadającego wewnętrz kulkę zagiętą rurką, mającą niby służyć do zabezpieczenia przy przerzucaniu cieczy, jest niecelowem i bardzo kłopotliwem przy wymywaniu aparatu. Kroplę stężonego ługu umieściłem w rurce poniżej kulki deflegmatora, do kolby wlałem 50 cm³ wody destylowanej i, przepuszczając umiarkowanie parę wodną, destylowałem. Rurka w kulce deflegmatora nie pomogła, ług przeszedł do odbieralnika, zobojętniając 0,35 cm³ 1/10 n. H₂SO₄. Jeżeli destylację prowadzi się nieostrożnie, gwałtownie, żadne tego rodzaju zabezpieczenia napewno nie pomoga.

Obserwując metody powyższe, widzimy, że:

1) „metoda stara” — destylacji $\frac{2}{3}$ cieczy jest niedogodna, dłuża i kłopotliwa,

2) metoda z przepędzaniem powietrza krótka, łatwa (po uregulowaniu temperatury łazieni można destylacji wcale nie doglądać), dająca po 45 min., przy prądzie powietrza 30 — 42 litr./godz., dobre rezultaty (przy prądzie słabszym po godzinnej destylacji), może być zastosowaną tylko w tych miejscowościach, które mają wodociągi.

3) metoda trzecia — destylacji z parą wodną, łatwa, dająca w krótkim czasie (15 lub 25 min.) dobre rezultaty, powinna i może znaleźć zastosowanie w każdym laboratorium analitycznym, zwłaszcza w laboratorium badania produktów spożywczych, gdzie tak często chodzi o określenie ilości białka. Trzeba się jedynie starać, aby aparat był wykonany, ze względu na wyższą temperaturę, w której odbywa się destylacja, ze szkła trudno oddającego alkalja, aby destylacja nie była prowadzona gwałtownie, bo bryzgi ługu, dostając się do odbieralnika, powodują nieścisłość rezultatów.

Literatura.

1) „Kosmos” — Lwów, czasop. P. Tow. Przyr. im. Kopernika, tom 49, rok 1924.

2) Chem. Zentralblatt, rok 1926.

3) Hoppe — Seyler Thierfelder — Handbuch der physiologisch-und pathologisch.-chémischen Analyse, str. 836.

4) L. Pincussen — Mikromethodik, wyd. 3, str. 90.

Über die Methoden des Abdestillierens des Ammoniaks bei den Stickstoffbestim- mungen nach Kjeldahl.

(Zusammenfassung).

Da die allgemein bekannte Methode, die auf dem Abdestillieren des $\frac{2}{3}$ Volumens der ganzen Flüssigkeit beruht, zu langdauernd und mühevoll ist, wurde sie in hiesigem Laboratorium durch die amerikanische Methode von Folin, welche das Abtreiben des Ammoniaks durch einen Luftstrom den Zweck hat, ersetzt. Die Resultate jedoch, die man bei dieser Methode bekommen hat, erweckten einen gewissen Zweifel.

Der Verfasser hat eine Reihe Kontrollbestimmungen vorgenommen und kommt zu folgenden Schlüssen. Die Folinische Methode giebt befriedigende Resultate bei Beibehaltung nachstehenden Bedingungen: das Volumen des Kolbens, wovon man das Ammoniak abtreibt, soll nicht mehr als 250 — 300 cm³ betragen; die Temperatur des Wasserbades soll nicht weniger als 75° sein; die Geschwindigkeit des Luftstromes ca 30 — 42 Liter pro Stunde. Bei diesen Bedingungen ist die Zeitdauer des Luftdurchleitens von 45 Minuten ganz genügend. Ist man aber nicht ganz sicher, ob die Geschwindigkeit des Luftstromes vermindert wurde, so destilliert man 1 Stunde.

Man ersuchte die Mikromethode nach Ivar Bang (Destillation mit Wasserdampf) dort anzupassen, wo man mit grösseren Mengen Ammoniak zu tun hat (8 — 24 mg. NH₃).

Führt man die Destillation in der Weise aus, dass man 15 Min. bei eintauchenden Ende des Kühlers in die mit $\frac{1}{10}$ n. H₂SO₄ gefüllte Vorlage destilliert und nachdem man das Ende des Kühlers heraushebt und den Kühler mit Wasserdampf 5 Min. ausspüllet, so erhält man gute Resultate.

Da die Destillation bei höheren Temperaturen stattfindet, so muss die ganze Apparatur aus dem „Jenaer“ oder

„Pyrex“ Glase hergestellt werden, da das gewöhnliche Glas merklich ausgelaugt wird und die Resultate um 2 bis 4% zu hoch ausfallen.

Die Methode ist genau, kurz und kann in allen Laboratorien, besonders da, wo Massenanalysen ausgeführt werden (Lebensmittelanalysen-Anstalten) Anwendung finden.

Laboratorium der pharmazeutischen und toxischen Chemie der Warschauer Universität.

Z Zakładu Farmakognozji i Botaniki lekarskiej Uniwersytetu
Warszawskiego.

Kierownik prof. dr. Wł. Mazurkiewicz.

Antoni Ossowski.

O występowaniu w Cortex Guajaci korka pozornego (Phelloid), wypełnionego węglanem wapnia.

W ostatnim trzecim wydaniu podręcznika Farmakognozji Karstena i Beneckego¹⁾ — przy opisie budowy anatomicznej Cort. Guajaci podanych zostało kilka szczegółów, dotyczących się treści, wypełniającej komórki korka, oraz chemizmu błon komórkowych tegoż korka.

Według wymienionych autorów²⁾ komórki korka wypełnione są: „mit einer unbekannten Masse”, która rozpuszcza się zarówno w kw. solnym, jak i w chloralhydracie, wywołując obfite wywiązywanie się pęcherzyków gazu; ponadto błony komórek korka wypełnione temi masami nie barwią się od Sudanu III.

Korzystając z materiału znajdującego się w Zakładzie Farmakognozji i Botaniki lekarskiej Uniw. Warsz., postanowilem wyjaśnić naturę chemiczną treści, oraz błon komórkowych komórek korka.

Już przy rozpatrywaniu zewnętrznej powierzchni kory, nawet bez użycia lupy, spostrzec można wyraźną biało-szarawą warstwę, pod którą widoczne są głębsze warstwy kory o brunatnym zabarwieniu; na jednym kawałku kory biało-sza-

¹⁾ G. Karsten und W. Benecke. Lehrbuch der Pharmakognosie. III Aufl., Jena, 1920, p. 134.

²⁾ I. c. p. 134.

rawa warstwa leży głębiej pod leżącą nad nią brunatną warstwą kory. Grubość biało-szarawej warstwy dochodzi do 1 mm.

Na przekroju poprzecznym przez tę warstwę można zauważyc, że składa się ona z komórek tafelkowatych cienkościennych, jak korek rzędami ułożonych, przyczem naprzemianlegle rzędami ułożone są komórki wypełnione treścią komórkową w postaci szklistych przeświecających mas, z rzędami komórek, które nie zawierają tej treści. Wreszcie głębiej leży korek o ścianach nieco grubszych, w którym grupami ułożone leżą twardziczki³⁾.

Jak wyżej zaznaczyłem, komórki korka cienkościennego wypełnione są całkowicie bezpostaciową masą przeświecającą szklistą, w postaci bryłek.

Szereg reakcji, wykonanych w celu zbadania tej masy, dał rezultat następujący:

Woda zimna oraz gorąca nie rozpuszcza tej masy, również alkohol 90° i o słabszym stężeniu.

Chloralhydrat w stężeniu 2 : 5 nie wywoływał żadnych widocznych zmian, nie powstawały również pęcherzyki gazu, zarówno na zimno (w ciągu 15 minut) jak i przy podegrzaniu.

Kwas solny stężony wywoływał obfite wydzielanie się pęcherzyków gazu, oraz całkowite rozpuszczenie bezpostaciowych mas.

Inne kwasy: azotowy, fosforowy, octowy — również rozpuszczały wymienione masy z jednocośnem wydzielaniem się pęcherzyków gazu.

Na podstawie powyżej wymienionych reakcji należy przyjąć masy wypełniające komórki korka Cort. Guajaci za węglan, a pęcherzyki gazu, wydzielającego się pod wpływem kwasów, za dwutlenek węgla.

Przy stosowaniu roztocieńczonego kw. siarkowego, prócz obfitego wywiązywania się pęcherzyków CO₂ wydzielają się ob-

3) Używam słownictwa anatomicznego, opracowanego przez p. prof. Wł. Mazurkiewicza; patrz: Władyśław Mazurkiewicz. Projekt słownictwa anatomiczno-botanicznego. XII Zjazd Lekarzy i Przyrodników polskich. Sekcja Nauk Farmaceutycznych. Odbitka z „Wiadomości Farmaceutycznych”, Warszawa 1925 r.

ficie kryształy w postaci igieł, bądź pojedyńczych, bądź w skupieniach bliźniaczych ⁴⁾.

Kwas szczawiowy 5% z dodatkiem kw. octowego rozpuszczał węglan, przyczem powstawał drobnokrystaliczny osad ⁵⁾.

Osad ten rozpuszczał się w kw. solnym; przy rozpuszczaniu osadu w kw. siarkowym formowały się kryształy w postaci igieł.

Reakcje powyższe łącznie wskazują, że masy wypełniające komórki korka należy uważać za węglan wapniowy.

Wywiązywanie się pęcherzyków gazu pod wpływem roztworu chloralhydratu, o czem wspomniano w wymienionym podręczniku Farmakognozji, należy przypisać rozłożeniu się chloralhydratu ⁶⁾. Co się tyczy błon komórek korka, zawierających węglan wapniowy, to istotnie jak przytaczają Karsten i Benecke nie barwią się one od Sudanu III; natomiast Phloroglucyna z kw. solnym barwi je na swoisty dla drewnika kolor.

Przy szczegółowem badaniu okazało się, że drewnieniu silnemu uległy wtórne błony; one to barwią się na czerwono, pierwotna zaś błona, oraz błona przylegająca bezpośrednio do światła komórki, dają reakcje znamienne dla błonnika.

Z powyższego wynika, że znamiennych dla komórek korka suberinowych listewek brak zupełnie w komórkach korka, zawierających węglan wapniowy.

Korek taki nazwał Höhnel ⁷⁾ Phelloidem — korkiem pozornym ⁸⁾.

Obfite występowanie węglanu wapniowego, jako soli białego koloru, tudzież soli zatrzymującej wodę, prawdopodobnie

⁴⁾ i ⁵⁾ Schneider - Zimmermann. Die botanische Mikrotechnik 2 Aufl., Jena, 1922, p. 175.

O. Tunmann. Pflanzenmikrochemie. Berlin, 1915, p. 116.

⁶⁾ A. Schirch. Anatomischer Atlas der Pharmakognosie. Zusätze u. Berichtigungen. Przy Rhiz. Iridis.

O. Tunmann. Pflanzenmikrochemie. Berlin, 1915, p. 13.

⁷⁾ Fr. v. Höhnel. Ueber d. Kork und verkorke Gewebe, überhaupt. Sitzberichte Akad. d. Wissenschaft, Wien, Bd. 76, Jahrg. 1877, p. 600.

⁸⁾ Wł. Mazurkiewicz. Projekt słownictwa, p. 16.

posiada znaczenie czysto biologiczne dla rośliny, zabezpiecza bowiem ją od nadmiernego wysychania i insolacji, czemu nie jest w stanie zapobiedz pozorný korek, sam przez się pozba-wiony błon suberinowych. Nadto wychodząc z założenia, że wapń należy do kationów stale wchodzących w skład błon komórkowych, wyrażam przypuszczenie, że nagromadzanie się węglanu wapnia w korku pozornym może być zjawiskiem równoległem, a zarazem łącznem z procesem grubienia i drew-nienia błon wogóle w całej roślinie, zwłaszcza ze sprawą for-mowania się twardzinek (stereidae) w korze i drewnie.

Brak materiału odpowiedniego nie pozwolił mi na prze-prowadzenie badań w tym kierunku, jak również nie mogłem uwzględnić historii rozwoju korka pozornego, oraz powstawa-nia węglanu wapniowego w samej komórce korka pozornego.

Narazie poprzestaję na stwierdzeniu:

1) obecności węglanu wapniowego w *Cortex Guajaci*, od którego zależy miejscami występujące biało-szare zabarwienie powierzchni tej kory, oraz 2) obecności korka pozornego (*Phel-lloid Höhnela*).

A. Ossowski.

Sur la présence dans l'écorce de Gayac du pseudoliège (Phelloid) chargé de carbonate de calcium.

(Résumé).

Dans l'écorce de Gayac se trouve le pseudoliège dont les cellules sont entièrement par le carbonate de calcium identifié grâce aux réactions microchimiques.

La présence de ce sel détermine la coloration d'un blanc-grisâtre de l'écorce.

Il faut supposer que la présence dans cet endroit d'un sel blanc, absorbant de l'eau ait une importance purement biolo-

gique pour la plante en la garantissant contre la dessication et l'insolation excessives.

Le pseudoliége privé de membranes subériques ne saurait seul y suffire.

En outre, par le fait que le calcium appartient au nombre de cations toujours présents dans les membranes cellulaires, se suppose que son accumulation dans le pseudoliége serait un phénomène parallel et, en même temps connexe du processus d'épaississement et de lignification générale des membranes cellulaires de la plante surtout par suite de la formation des scléréides dans l'écorce et dans le bois.

Z Zakładu Technologii Chemicznej Środków Lekarskich Uniwersytetu Warszawskiego.

Kierownik prof. inż. A. Koss.

Bronisław Rzeczkowski.

Koloidy organiczne jako ciała redukujące i ich zdolności ochronne.

Srebro metaliczne w stanie koloidalnym (hydrozol), jak i hydrozole niektórych innych metali, jest obecnie otrzymywane dwoma sposobami:

1) metodą redukcji tlenku srebra (wzgl. Ag OH), amonjakkalnego roztworu srebra, oraz innych połączeń srebrowych nieorganicznych lub organicznych,

2) metodą Brediga — przez rozpylanie srebrnej katody zapomocą łuku elektrycznego pod wodą.

Metoda Svedberga¹⁾ przemiany srebra metalicznego, pogrążonego pod wodą, w koloidalne działaniem promieni pozałożkowych niema dotąd praktycznego zastosowania.

Redukcję można wykonywać w obecności koloidów ochronnych, lub bez takowych. W charakterze ochraniaczy występują przeważnie koloidy organiczne, gdyż nieorganiczne posiadają słabo wyrażone zdolności ochronne.

Jako reduktory stosowane są różne związki organiczne, rzadziej nieorganiczne. Naprz.: Carey Lea²⁾ stosował cytry-

¹⁾ The Svedberg. Koll. - Zeitschr. 6, 129 — 136 (1910).

²⁾ Lea, M. Carey. Amer. J. Science (3) 37, 476 — 491 (1889); 38, 47 — 50 (1889).

Amer. J. Science (3) 41, 482 — 489. Phil. Mag. (5) 31, 497 — 504 (1891).

Koll. - Zeitschr. 1, 52, (1910); 1, 108 — 109 (1910).

nian żelazawy, winian sodowo-potasowy, dekstrynę i taninę; **Gutbier**³⁾ — wodorotlenek hydrazyny, chlorowodorową sól hydroksylaminy i inne; **Henrich**⁴⁾ i **Garbowski**⁵⁾ — fenole, fenoloaldehydy, fenolokwasy; **Paal**⁶⁾ — protalbinian i lizalbinian sodu; **Lottermoser**⁷⁾ — białko, kazeinę, krochmal, dekstrynę, żelatynę, agar-agar; **Castoro**⁸⁾ — akroleinę i żelatynę; **Wöhler**⁹⁾ i **Kohlschüttter**¹⁰⁾ — wodór i t. d. i t. d. Należy wspomnieć jeszcze o pracach porównawczych, wykonanych w laboratorium **Gutbiera**, nad zdolnościami ochronnymi różnych koloidów organicznych, jak: ciała białkowe, gumy i śluzy roślinne.

Powyżej przytoczone przykłady są tylko częścią prac, wykonanych nad srebrem koloidalnym; jednakże między pracami, przeglądanymi w dostępnej mi literaturze, nie znalazłem odpowiedzi na kilka pytań, powstających przy otrzymywaniu srebra koloidalnego. Mianowicie:

Niektórzy autorzy stosowali koloid ochronny jednocześnie jako substancję redukującą tlenek srebra wobec ługu, np. **Paal** — protalbinian i lizalbinian sodu, **Carey-Lea** — żelatynę i dekstrynę, **Lottermoser** — żelatynę i krochmal; natomiast nie znalazłem w literaturze innych koloidów organicznych poza temi kilkoma, któreby stosowano w charakterze reduktorów tlenku srebra, a tymczasem dokonane przezemnie próby wstępne dowiodły, że koloidy takie istnieją.

Również dotąd nie wyjaśniono, czy obecność ługu jest wogół konieczna i jaki wpływ wywierają różne jego ilości na redukcję. Ponieważ redukcja Ag_2O odbywa się przy ogrzewaniu, a w tych warunkach ług hydrolizuje koloidy organiczne,

³⁾ **Gutbier**, A. *Zeitschr. f. anorg. Chemie* 32, 350 (1902); 45, 77 — 80 (1905). *Koll.-Zeitschr.* 4, 308 (1909).

⁴⁾ **Henrich**, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 36, 609 — 616 (1903).

⁵⁾ **Garbowski**, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 36, 1215 — 1220 (1903).

⁶⁾ **Paal**, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 35, 2224 — 2236 (1902).

⁷⁾ **Lottermoser**, A. *Journ. f. pr. Chemie* (2) 71, 296 — 304 (1905).

⁸⁾ **Castoro**, N. *Koll. - Zeitschr.* 6, 283 — 289 (1910).

⁹⁾ **Wöhler**, F. *Ann. d. Pharm.* 30, 1 (1839).

¹⁰⁾ **Kohlschüttter**, V. *Z. für Elektrochemie* 14, 49 — 63 (1908).

należy więc przypuszczać, że ilość dodanego ługu ma duże znaczenie.

Wydało się również interesującym porównanie zdolności ochronnych koloidów organicznych niezhydrolizowanych i produktów ich hydrolizy. Możliwe jest, że zdolności ochronne niektórych produktów hydrolizy będą znacznie większe, niż ciało niezhydrolizowanych.

Z inicjatywy prof. A. Kossa, kierownika Zakładu, podjąłem szereg badań porównawczych przy pomocy następujących koloidów organicznych:

- 1) Białczan jaja i produkty jego hydrolizy: protalbinian sodu, pepton (otrzymywany działaniem pepsyny i kw. solnego), jak również pepton Witte.
- 2) Żelatyna, oczyszczona ługowaniem czystą wodą, glutyna i produkty ich rozkładu: żelatyna rozpuszczalna i glutyna rozpuszczalna (β -glutyna).
- 3) Kazeina (sól sodowa) i kazeina zhydrolizowana.
- 4) Agar-Agar, oczyszczony i zhydrolizowany.
- 5) Guma arabska niezmieniona i arabinian sodu.
- 6) Śluzy roślinne.

Badania mają na celu, przy uwzględnieniu dwóch pierwszych metod podanych na wstępie, określenie:

- 1) redukujących zdolności koloidów organicznych względem tlenku srebra i innych jego związków, oraz wogół innych metali,
- 2) wpływu ługu na redukcję,
- 3) zdolności ochronnych tychże koloidów organicznych przy przechowywaniu preparatu w stanie suchym i w roztworze,
- 4) działania światła na roztwory,
- 5) działania elektrolitów.

Les colloïdes organiques comme agents réducteurs et leurs propriétés protectrices.

(Résumé).

Pour obtenir l'argent métallique à l'état colloïdal (hydro-sol) ainsi que les hydrosols de quelques autres métaux on se sert actuellement en général de deux méthodes:

1) la méthode de réduction de l'oxyde d'argent (ou de Ag OH), de la solution argentique ammoniacale, ou des composés d'argent organiques ou inorganiques,

2) la méthode électrolytique de Bredig-pulvérisation sous l'eau de la cathode d' Ag .

Quelques problèmes se posent à ce sujet et je n'ai pas pu trouver leur solution dans la littérature consultée, notamment:

Certains auteurs ont employé simultanément le colloïde protecteur comme agent réducteur de l'oxyde d'argent en milieu alcalin, p. ex. Paal le protalbinian et le lysalbinian solique, Carey Lea — la gélatine et la dextrine, Lottermoser — la gélatine et l'amidon. Les autres colloïdes organiques qu'on aurait employé à cet effet ne sont pas mentionnés et pour tant mes essais préliminaires ont démontré l'existence de tels colloïdes.

Il n'est pas certain non plus si, en général, la présence d'un alcali caustique est indispensable et quelle est l'influence de sa concentration sur la réduction. Puisque la réduction a lieu à chaud et, dans ces conditions, l'hydrolyse des colloïdes organiques a lieu, il faut supposer que la quantité d'alcali caustique en présence, importe beaucoup.

Il m'a paru également intéressant de comparer la force protectrice des colloïdes organiques non hydrolysés et des leurs produits d'hydrolyse. Il est possible que la puissance protectrice de quelques produits de l'hydrolyse sera bien plus grande que celle des corps non hydrolysés.

Sur l'initiative de M-r le prof. A. Koss j'ai entrepris une série d'essais comparatifs en me servant des colloïdes organiques suivants:

- 1) L'albumine de l'oeuf et les produits de son hydrolyse: le protalbinian sodique, pepton (obtenu par l'action de pepsine et d'acide chlorhydrique) ainsi que le pepton Witte.
- 2) La gélatine, purifié par les lavages avec de l'eau pure, glutine et les produits de leur décomposition: la gélatine et la glutine (β -glutine) solubles.
- 3) La caséine (son sel sodique) et la caséine hydrolysée.
- 4) Agar-Agar purifié et hydrolysé.
- 5) La gomme arabique telle qu'elle et l'arabonate de soude.
- 6) Les mucilages végétaux.

En employant les deux méthodes, indiquées au début, ces recherches ont pour but, de déterminer:

- 1) les facultés réductrices des colloïdes organiques vis-à-vis de l'oxyde d'argent, des autres composés d'argent et en général, des autres métaux,
- 2) l'influence de l'alcali caustique sur la reduction,
- 3) les facultés protectrices de ces colloïdes organiques lors de la conservation des préparations colloïdales à l'état sec et en solution,
- 4) l'influence de la lumière sur les solution colloïdales,
- 5) l'action des électrolytes.

Irena Lipska.

O otrzymywaniu gliceryny metodą fermentacyjną*).

Praca drożdży normalnie odbywa się w środowisku posiadającym odczyn mniej lub więcej kwaśny (zacier gorzelnicy, brzeczka piwna, soki owocowe). Już Pasteur stwierdził w swych pracach nad fermentacją alkoholową, że dodatek węglanu wapnia sprzyja rozkładowi cukru na alkohol i dwutlenek węgla. Ilość gliceryny otrzymanej przy fermentacji soków owocowych waha się, według H. Müller - Thurgau, J. Laborde i innych¹) od 25% do 6% zużytego cukru. W. Connstein i K. Lüdecke²) pierwsi opracowali w 1915 r. metodę przemysłowego otrzymywania gliceryny i patent ich był wyzyskany dla fabrykacji nitrogliceryny podczas wojny światowej. Gruntowne zbadanie tego specjalnego typu fermentacji zawdzięczamy C. Neubergowi i jego uczniom³); oni to w szeregu prac przeprowadzonych w latach 1918 — 1920 całkowicie wyświetlili chemiczną stronę tego procesu.

Według C. Neuberga przy fermentowaniu cukru w obecności siarczynu sodu produktem przejściowym jest aldehyd pyrogronowy, czyli metylglioksal; z tego związku przez przyłączenie wody i redukcję otrzymujemy glicerynę, a przez utlenienie — kwas pyrogronowy; przez działanie enzymów (karboksylazy lub zymazy) kwas ten jest rozłożony na aldehyd octowy i dwutlenek węgla. Ilość otrzymanej gliceryny jest prawie dwukrotnie większa, niż ilość aldehydu, jak to wynika z ciężaru cząsteczkowego tych związków, oraz z równania:

¹) Artykuł niniejszy jest streszczeniem szczegółowego artykułu na ten temat po francusku w Acta Societ. Botan. Pol., Vol. III, 1926, str. 145.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{CO}_2$. O ile strona chemiczna jest już całkowicie wyjaśnioną, to strona biologiczna przedstawia wiele wątpliwości, dość porównać twierdzenie wyżej cytowanych autorów, że na ilość gliceryny nie wpływa ani temperatura, ani rodzaj cukru, ani też rasa drożdży z danemi Müller-Thurgau'a, który znalazł u drożdży niejednakową wrażliwość na dwutlenek siarki i siarczyny, jak również stwierdził, że różnią się one znacznie pod względem ich zdolności do przyzwyczajenia się do stopniowo zwiększonej dawki tych związków. Ta sprzeczność zdań skłoniła mnie, jako mikrobiologa, do przerobienia szeregu doświadczeń z tej tak ciekawej fermentacji glicerynowej. Ponieważ badania te opierają się na określeniu ilości gliceryny wytworzonej w płynach od-fermentowanych, trzeba było naprzód wybrać metodę odpowiednią do celu, a mianowicie dość ścisłą, dającą się wykonać w ciągu kilku godzin, niewymagającą ani specjalnych przyrządów, ani kosztownych chemikalii. Warunkom tym w zupełności odpowiada metoda K. Fleischera⁴). Określenia gliceryny, w podanych niżej doświadczeniach, były wykonane przez asystenta chemika p. R. Kwiecińskiego. Pierwsze próby były wykonane z czystymi kulturami różnych ras drożdży w celu następnego wyboru ras najlepiej pracujących. Do doświadczeń używany był melas (50.2% sacharozy). Jest to tanie źródło cukru, pozostające w dużych ilościach w cukrowniach. Drożdże do wysiewu były hodowane na rozcieńczonym melasie (10% cukru) przez 72 godz. przy 30°C, osad z kultury 100 cm³ służył następnie do sfermentowania melasu z siarczynem. Siarczyn sodu był wyjławiany osobno z wodą destylowaną i dodawany do melasu przed szczepieniem drożdży w takiej ilości, aby pożywka w 100 cm³ zawierała 10 gr. cukru i 2 gr. siarczynu; fermentacja trwała 72 godz. przy 30°C. W tych warunkach doświadczania na 50 ras drożdży, poddanych próbie, tylko 20 z nich było w stanie wywołać względnie silną fermentację, co się uzewnętrzniało przez wydzielanie pęcherzyków dwutlenku węgla. Określenie gliceryny i alkoholu wykazało, że z 10 ras piwnych drożdży maksymum gliceryny wytworzyła P6=8.8% gliceryny w stosunku do danego cukru przy 4,65% objęt. alkoholu, a minimum dała rasa P1=4.8% gliceryny przy 6,16% alkoholu; z 8 ras gorzelniczych drożdży maksymum

gliceryny wytworzyła G1 = 8,7% przy 6,09% alkoholu; minimum dała rasa G4 = 3,0 glic. przy 6,80% alk.; z winnych drożdży W1 wytworzyła 1,0% glic. przy 5,05% alk., a rasa W2 dała 6,6% glic. przy 5,48% alk. Rezultaty te wykazują duże wahania co do ilości wytworzonej gliceryny pomiędzy badanymi rasami drożdży; należy podkreślić, że cyfry otrzymane odnoszą się do wyżej podanych warunków pożywki i temperatury; należy przypuszczać, że przy zmienionych warunkach doświadczeń pierwsze miejsce co do ilości wytworzonej gliceryny mogłoby przypaść innym rasom.

Następna seria składała się z 15 podwójnych doświadczeń, stawianych jednocześnie parami tak, aby każda para różniła się jednym tylko czynnikiem; seria ta wykonana była z rasą P6 i miała na celu ustalenie warunków, które należy zachować przy hodowli drożdży, użytych następnie do sfermentowania melasu z siarczynem, oraz warunków samej fermentacji dla otrzymania dobrej wydajności gliceryny. Dla rasy P6 otrzymaliśmy rezultat następujący: osad z drożdży hodowanych na 100 cm³ rozcieńczonego melasu (10% cukru) przez 48 godzin przy 33°C. może następnie sfermentować 100 cm³ takiego melasu z 6,6% siarczynu sodu w tym samym czasie, przy tejże temperaturze i wytworzyć 10 — 13% gliceryny, oraz + 3,8% obj. alkoholu. Zwiększenie ilości dodanego siarczynu do 10% idzie w parze ze zwiększeniem ilości wytworzonej gliceryny do 16,5% przy + 2,24% alkoholu; dalsze powiększanie dawki siarczynu do 17% pociąga za sobą u rasy P6 zmniejszenie wydajności gliceryny do 13,5% przy 14% alk. Ze względu na to, że chcieliśmy przekonać się, czy otrzymane rezultaty mają znaczenie ogólniejsze, do ostatniej serii, złożonej z 23 doświadczeń, użyliśmy rasy G1, a jako pożywkę zastosowaliśmy obok rozcieńczonego, jak poprzednio, melasu roztwór peptonu Witte 1%, kwaśnego fosforanu potasu 0,5% i 10% sacharozy. Okazało się, że rasa G1 pracuje ekonomiczniej szczególnie przy większych dawkach siarczynu, które znosi lepiej, niż rasa P6. Przy użyciu do fermentacji melasu (10% cukru) z 15% siarczynu rasa G1 daje 16,61% gliceryny i 1,88% alkoholu; używając w identycznych warunkach pożywki sztucznej z peptonem osiągnęliśmy 20,40% gliceryny 1,75% alk. Zwiększenie ilości cukru w melasie do 15% powoduje u obu zbadanych ras

obniżenie się wydajności gliceryny przy jednoczesnym zwiększeniu się ilości alkoholu. Opierając się na znanem pobudzającym działaniu na fermentację alkoholową małych dawek soli, które użyte w większej dozie są silnie trujące⁵⁾, przerobiliśmy kilka doświadczeń z pożywką peptonową z dodatkiem 1/10.000 Mol siarczanów Mn, Zn i Cu. We wszystkich wypadkach rezultat był ujemny, t. j. otrzymaliśmy zmniejszenie ilości gliceryny przy zwiększeniu ilości alkoholu w porządku zstępującym: Zn, Mn i Cu.

Reasumując wyniki tych doświadczeń możemy stwierdzić, że wydajność gliceryny zależy nietylko od rasy drożdży, lecz również od jakości pożywki, użytej do hodowli i do fermentacji, od wieku drożdży wysiewowych, od stężenia cukru i siarczynu w płynie poddanym fermentacji. Należy podkreślić, że właśnie ta wielka wrażliwość i plastyczność drożdży pozwala przypuszczać możliwość otrzymywania jeszcze większej wydajności gliceryny przez zastosowanie odpowiednio silnych drożdży przyzwyczajonych do dużych dawek siarczynu przez stopniową hodowlę.

Literatura.

- 1) Müller-Thurgau, H. Centralblatt f. Bakt., Abt. II, Bd. 17. (1907), p. 11.
Laborde, J. Revue de Viticulture, Vol. 28 (1907), p. 301.
Lipska, I. Acta Soc. Botan. Pol., Vol. 2. (1924), p. 161.
- 2) Connstein, W. u. Lüdecke, K. Naturwissenschaften, Bd. 6 (1919), p. 403.
- 3) Neuberg, C. u. Rheinfurth, E. Biochem. Zeitschr., Bd. 89 (1918), p. 365.
Neuberg, C. u. Hirsch, J., idem, Bd. 96 (1919), p. 175.
Neuberg, C. u. Rheinfurth, E., idem, Bd. 106 (1920) p. 281.
- 4) Fleischer, K. Zeitschr. f. anal. Chemie, Bd. 60 (1921), p. 330.
- 5) Kayser, E. Microbiologie appliquée à la transformation des produits agricole. Paris. 1921.

I. Lipska.

Sur l'obtention de la glycérine par la méthode fermentative.

(Résumé).

L'auteur a étudié les conditions biologiques de la production de glicérine par des levures, en faisant fermenter la mélasse et un milieu artificiel, additionnés tous deux de sulfite de sodium, voir: C. Neuberg et ses collaborateurs. La détermination de glycérine a été faite par la méthode de K. Fleischér. Le rendement maximum de glycérine sur la mélasse fut 16.6% de sucre et sur le milieu artificiel—20.40%. Suivant les résultats de trois séries d'expériences, le rendement de glycérine varie non seulement avec l'espèce des levures, mais dépend aussi de la composition du milieu de culture, de l'âge des levures, de la concentration du sucre et du sulfite dans le milieu de la fermentation et d'autres conditions. Il est bien probable, que le rendement de glycérine, obtenu dans ce procédé biologique, peut être augmenté par l'accoutumance des levures au sulfite ou par l'addition des antiseptiques en une dose stimulante.

